Ueber

Isobutan, normales Butan und Propylen

in flüssigem Zustand.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Otto Degner

aus Bromberg.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1895.

Ueber

Isobutan, normales Butan und Propylen

in flüssigem Zustand.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Otto Degner

aus Bromberg.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1895.

Von der Fakultät angenommen am 26. Juli 1895.

Dem Andenken meines hochverehrten Lehrers

Herrn Professor Dr. Lothar v. Meyer

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0014

Vorliegende Arbeit wurde von Herrn Professor Dr. Lothar v. Meyer angeregt und bis zu seinem Tode unter seiner Leitung ausgeführt. Bei meinen späteren Untersuchungen unterstützte mich Herr Professor Dr. Karl Seubert in liebenswürdigster Weise, und ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Seubert sowohl hierfür als auch für das mir während meiner ganzen Studienzeit im reichsten Masse entgegengebrachte Wohlwollen an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die im hiesigen Laboratorium von Adolf Hainlen ausgeführten Arbeiten über das Verhalten von Propan und Aethan in flüssigem Zustande [1]) legten es nahe, auch die beiden letzten, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Repräsentanten der Grenzkohlenwasserstoffe, das Isobutan und das normale Butan, in flüssigem Zustande näher zu untersuchen, da anzunehmen war, dass die wenigen Angaben, die darüber vorhanden sind, nur Anspruch auf annähernde Genauigkeit machen können, eine Voraussetzung, die durch die erhaltenen Resultate ihre Bestätigung erhielt.

Butlerow giebt an [2]), dass das Isobutan (Trimethylformen), von ihm erhalten durch Zersetzung des tertiären Butyljodides mit Wasser und Zink bei gewöhnlicher Temperatur, erst bei —17° flüssig werde, während das normale Butan (Diäthyl) schon bei +1° sich zu verdichten anfängt und bei —2° vollständig kondensiert ist.

Nach den Versuchen von Frankland [3]) jedoch wird das Gas, welches er durch Zersetzung von Jodäthyl mit Zink im geschlossenen Rohr erhielt und als freies Aethyl (= norm. Butan) bezeichnete, bei einer Temperatur von —18° noch nicht flüssig. Diese Angabe wird schon von Butlerow als irrtümlich bezeichnet, und die Ursache in der Verwendung unreiner Gase vermutet.

Butlerow komprimierte ferner beide Gase bei der konstanten Temperatur von 17,5° bis 18° und fand, dass das Diäthyl sich bei weitem leichter verdichtete als das Trimethylformen.

E. Ronalds [4]) erhielt aus den flüchtigen Teilen des Rohpetroleums ein brennbares Gasgemenge, das hauptsächlich aus Aethyl-

1) Inaug. Diss. Tübingen 1894. Ber. d. d. chem. Ges. **27.** 2767.
2) Zeitschr. f. Chemie. **1867.** 363.
3) Ann. Chem. Pharm. **71.** 201.
4) Fittica's Jahresber. **1865.** 507.

und Propylwasserstoff neben geringeren Mengen Butylwasserstoff bestand. Durch fraktionierte Destillation liess sich letzterer rein darstellen und zeigte dann in flüssigem Zustande eine Dichte von 0,6.

E. Lefebvre[1]) fraktionierte 1000 Liter Rohpetroleum und erhielt durch starke Abkühlung des zuerst übergehenden Teiles ein Destillat vom Siedepunkte —3°, dessen weitere Rektifikation eine bei —17° siedende Flüssigkeit ergab, die aus 65 bis 70 % Propylwasserstoff und 30 bis 35 % Butylwasserstoff bestand. Als Siedepunkt des Butylwasserstoffs wird von ihm etwa 0°, als specifisches Gewicht der Flüssigkeit 0,624 bei —1° angegeben.

I. Isobutan.

Zunächst gelangte das Isobutan (Trimethylmethan) zur Untersuchung; das hierbei eingeschlagene Verfahren war folgendes:

Um ein reines Gas zu erhalten, wurde zuerst die Darstellung nach der Köhnlein'schen Methode durch Erhitzen von Isobutyljodid mit Aluminiumchlorid im luftleeren Rohr versucht. Eine grosse Reihe von, bei den verschiedensten Temperaturen angestellten, Versuchen ergab jedoch keine brauchbaren Resultate, da niemals ein einheitliches, einen konstanten Siedepunkt zeigendes Gas erhalten werden konnte. Die über 120° erhitzten Röhren lieferten ein Gas, dessen Analyse auf ziemlich reines Propan neben wenig Butan schliessen liess, während die aus den weniger stark erhitzten Röhren erhaltenen Gase der Analyse nach wohl Butan waren, jedoch auch keinen konstanten Siedepunkt zeigten, sondern bei —14° zu sieden anfingen unter fortwährendem Steigen der Temperatur bis über 0°.

Auch ein analoger Versuch zur Darstellung von normalem Butan aus sekundärem Butyljodid und Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ergab ein ähnliches Resultat, indem dieses Gas schon bei —10° zu sieden anfing.

Dieses Verhalten kann wohl kaum anders eine Erklärung finden, als dass durch die äusserst heftige Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das betreffende Butyljodid eine partielle intramolekulare Um-

1) Fittica's Jahresber. 1868. 329.

lagerung stattfindet, und dadurch ein Teil des erhaltenen Butans in die ihm isomere Form übergeführt wird.

Es musste daher die Erhaltung eines reinen Gases auf einem anderen Wege versucht werden, und zwar wurde die Methode von Gladstone und Tribe gewählt, die sich hier schon früher bei der Darstellung von Aethan gut bewährt hat.

Zu diesem Zwecke wurden Streifen von Zinkblech wiederholt mit einer Kupfersulfatlösung von 5 % behandelt, bis sich ein dicker schwarzer Ueberzug von metallischem Kupfer gebildet hatte, dann mit Alkohol mehrmals abgewaschen und gut getrocknet. Das so erhaltene Kupfer-Zinkpaar wurde in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Isobutyljodid und Isobutylalkohol übergossen und erwärmt bis die Gasentwickelung begann. Die Erwärmung wurde in einem Thonofen vorgenommen, um die Temperatur konstant erhalten zu können, was nötig ist, da hierbei nicht, wie z. B. bei der Darstellung des Aethans, die durch Erwärmen eingeleitete Reaktion von selbst weiter geht. Um ein Ueberdestillieren von Isobutylalkohol oder Isobutyljodid zu vermeiden, wurde auf dem Entwicklungskolben ein kleiner Rückflusskühler angebracht.

Das verwendete Isobutyljodid wurde nach der Würtz'schen Vorschrift aus Isobutylalkohol, Jod und Phosphor dargestellt, und nur die genau beim Siedepunkt 120° übergehenden Anteile verwendet.

Das entwickelte Gas wurde zuerst mit alkoholischem Kali gewaschen, um etwa übergegangenes Isobutyljodid oder Jodwasserstoff zurückzuhalten, dann mit Bromwasser, um die entstandenen Butylene zu absorbieren, und zuletzt mit wässeriger Natronlauge, zur Absorption der Bromdämpfe. Das Brom enthaltende Gefäss wurde vor Licht geschützt und mit Eis gekühlt, um die Bildung von Substitutionsprodukten zu verhindern.

Es scheinen bei dieser Darstellungsweise kleine Mengen von Butylen zu entstehen, da ein Teil des Broms verbraucht wurde, und sich eine geringe Quantität einer durchsichtigen, sich mit Wasser nicht mischenden, schweren Flüssigkeit bildete, die wahrscheinlich aus Butylenbromid bestand. Aufgesammelt wurde das Gas in einem

gläsernen Gasometer über Wasser. Die Ausbeute war eine recht gute und kam der theoretischen Menge ziemlich nahe.

Zur Bestimmung des Siedepunktes wurde das Gas erst mit Schwefelsäure getrocknet, dann mit absolutem Alkohol gewaschen, um etwaige Isobutyljodiddämpfe zurückzuhalten, und zuletzt noch einmal durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, behufs Entfernung von noch etwa vorhandenen Alkoholdämpfen oder von Feuchtigkeit. Hierauf trat das Gas in ein cylindrisches, mit fester Kohlensäure umgebenes Gefäss ein, in welchem es zum erstenmale verdichtet wurde. Nachdem sich eine grössere Menge flüssigen Gases angesammelt hatte, wurde die Gaszuleitung abgesperrt, die Flüssigkeit durch Erwärmen mit der Hand zum Sieden gebracht, und das Gas nunmehr in den eigentlichen Versuchsapparat geleitet. Diese Destillation bezweckte, etwa anwesende höher siedende Verunreinigungen oder auch Feuchtigkeit zurückzuhalten.

Der eigentliche Siedeapparat bestand aus einem grösseren Reagensglas, das mit einer seitlichen, bis etwa in die Mitte hinabreichenden Zuleitungsröhre und am oberen Ende mit einem Ableitungsrohr versehen war. Durch einen Hahn im Zuleitungsrohr konnte der Apparat vom ersten Destilliergefäss abgeschlossen werden. In diesem Siedeapparat war ein bis nahezu auf den Boden reichendes empfindliches Quecksilberthermometer befestigt; aussen war der Apparat mit einem mit fester Kohlensäure gefüllten Filzmantel umgeben, welcher jedoch den unteren Teil freiliess, der durch einen einfachen Filzmantel gegen Erwärmung von aussen geschützt wurde.

Nachdem sich das Gas in diesem Apparat wieder verdichtet hatte, wurde der untere Filzmantel entfernt, und die Flüssigkeit durch Erwärmen mit der Hand in lebhaftes Sieden gebracht. Das Sieden konnte beliebig lange fortgesetzt werden, da sich das Gas immer wieder an den oberen gekühlten Teilen der Gefässwandung verdichtete und zurückfloss. Das eintauchende Thermometer zeigte konstant $-12{,}4^{0}$ bei einem Barometerstand von 722 mm und einer Lufttemperatur von 9^{0} (mithin auf 0^{0} reduziert 720,9 mm).

Eine zweite Siedepunktsbestimmung, die mit einer neu darge-

stellten Gasmenge vorgenommen wurde, ergab ebenfalls den Siedepunkt —12,4°.

Da aber bei dieser Versuchsanordnung die Gefahr eines Ueberhitzens der Flüssigkeit nicht ausgeschlossen ist, und somit der Siedepunkt leicht zu hoch gefunden werden konnte, wurde der Versuch nochmals in der Weise wiederholt, dass die Thermometerkugel sich über dem Flüssigkeitsniveau in der Höhe der mit fester Kohlensäure umgebenen Glaswand befand, um eine Erwärmung des Quecksilbers von aussen her zu verhindern; es konnte daher jetzt das Quecksilber nur durch die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit erwärmt werden.

Bei lebhaftem Sieden zeigte das Thermometer nunmehr —13,3° bei 718 mm Barometerstand bei 10,8° (= reduziert 716,7 mm), und kann wohl diese Temperatur als die richtigere angenommen werden.

Der Siedepunkt des Isobutans wäre demnach —13,3° bei 716,7 mm Barometerstand. (red.)

Die kritische Temperatur wurde in der Weise bestimmt, dass ein enges, dickwandiges Glasrohr etwa zur Hälfte mit flüssigem Gase gefüllt und am oberen Ende gut zugeschmolzen wurde, nachdem vorher durch Verdunstenlassen eines Teiles der Flüssigkeit alle Luft aus dem Rohr ausgetrieben war. Dieses Rohr wurde nun neben einem Thermometer in ein Bad von Glycerin getaucht und langsam erwärmt. Mittelst Hindurchblasen von Luft konnte eine gleichmässige Erwärmung des Glycerins durch die ganze Flüssigkeitsmasse erreicht werden. Unter 134° konnten, abgesehen von der sehr beträchtlichen Ausdehnung des flüssigen Gases, keine Veränderungen wahrgenommen werden, bei 134° fing der Meniskus an undeutlich zu werden und verschwand mit steigender Temperatur mehr und mehr, eine Grenze zwischen Gas und Flüssigkeit liess sich jedoch noch an der verschiedenen Lichtbrechung bis zu 146° hinauf verfolgen, bei welcher Temperatur dann auch diese verschwand.

Bei der Abkühlung trat Nebelbildung bei 135° ein.

Da diese Erscheinungen bei wiederholt angestellten Versuchen gleichmässig wiederkehrten, so liegt die kritische Temperatur des

Isobutans, wenn man die Temperatur der Nebelbildung als solche annimmt, bei 135°.

Die Tension des flüssigen Isobutans bei verschiedenen Temperaturen wurde bis zu 90° in folgender Weise bestimmt: Ein dickwandiges **U**förmig gebogenes Glasrohr von ungefähr 35 cm Schenkellänge, dessen einer Schenkel am oberen Ende zugeschmolzen und mit einer Millimeterteilung versehen war, wurde mit Quecksilber genau auskalibriert, darauf das ganze Rohr mit gut getrockneter Luft gefüllt und ein Teil dieser Luft im kalibrierten Schenkel durch Quecksilber abgesperrt. Die Grösse dieses Luftvolumens konnte leicht aus Temparatur, Barometerstand und dem darauf lastenden Quecksilberdruck berechnet werden. Der offene Schenkel wurde alsdann bis zu etwa einem Drittel seiner Länge mit Quecksilber gefüllt und am oberen Ende zu einer dickwandigen Capillare ausgezogen. Durch Einleiten von Isobutan in den oberen leeren Teil dieses Schenkels, unter Abkühlung mit fester Kohlensäure, wurde eine grössere Menge des Gases darin verdichtet, und dann die Spitze zugeschmolzen und zwar unter fortwährendem Zuleiten von Gas, um ein Eindringen von Luft zu verhüten. Der so beschickte Apparat wurde in einen Cylinder mit Wasser gestellt, und dieses nun durch Einleiten von Wasserdämpfen allmählig erwärmt; die erforderlichen Ablesungen geschahen mit dem Fernrohr. Aus der Temperatur, dem Volumen der Luft, der Quecksilberhöhe und der Höhe der Säule des flüssigen Gases konnte die Tension berechnet werden. In der nachstehenden Formel bezeichnet:

x die gesuchte Tension P′,

V^0P^0 das Volum der Luft bei einem Meter Druck und der Temperatur 0°,

V′ das beobachtete Volum der Luft bei der Temperatur t und dem Druck P′,

t die Versuchstemperatur,

b—c die Niveaudifferenz der Quecksilberkuppen,

b—a die Höhe der Säule des flüssigen Butans,

0,6 die Dichte desselben.

$$\text{Es ist } P' = \frac{V^0 P^0 . (1 + \alpha t)}{V'}$$

$$\text{und } x = P' \pm (b - c) + \frac{(b - a) . 0{,}6}{13{,}59},$$

$$\text{also } x = \frac{V^0 P^0 . (1 + \alpha t)}{V'} \pm (b - c) + \frac{(b - a) . 0{,}6}{13{,}59}.$$

Die bei verschiedenen Temperaturen angestellten Beobachtungen ergaben folgende Spannungsreihe:

Temperatur	Druck in Atmosphären	Temperatur	Druck in Atmosphären
0 °	2,0	50,0°	7,5
5,0°	2,24	55,0°	8,6
10,0°	2,52	60,0°	9,8
15,0°	2,88	65,0°	11,2
20,0°	3,22	70,0°	12,5
25,0°	3,72	75,0°	14,2
30,0°	4,26	80,0°	15,9
35,0°	4,90	85,0°	17,8
40,0°	5,60	90,0°	20,1
45,0°	6,50		

Von einer weiteren Erhitzung des Apparates musste jedoch Abstand genommen werden, da einerseits von nun ab wegen der Kleinheit des Luftvolumens die Beobachtungen zu ungenau ausgefallen wären, andrerseits bei weiterer Steigerung des Druckes ein Zersprengen des Apparates befürchtet werden musste. Die Tension bei höheren Temperaturen wurde daher in dem bekannten, von Cailletet angegebenen Apparat ausgeführt, der in der Weise modificiert war, dass das Gas durch den Boden des Gussstahlcylinders hindurch vermittelst eines engen Platinrohres, das in einer Verschraubung befestigt war und bis in die äusserste Spitze der gläsernen Condensationsröhre reichte, in den zuvor mit Quecksilber gefüllten Apparat eingeleitet wurde. Dieser wurde alsdann mit einer neuen, in Genf verfertigten Cailletet'schen Pumpe in Verbindung gesetzt, deren Federmanometer vorher mit Hilfe des von Ostwald angegebenen Apparates geprüft und als ziemlich richtig befunden wurde. Nach dem Verdichten des Gases mittelst der Pumpe konnte

der bei den verschiedenen Versuchstemperaturen herrschende Druck am Manometer abgelesen und entsprechend korrigiert werden. Zur Erwärmung des oberen röhrenförmigen Teiles des Verdichtungsgefässes wurde ein zwischen 90° und 140° siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen verwendet, dessen Dämpfe in einen das Rohr umgebenden Glasmantel geleitet wurden und von dort durch einen seitlichen Ansatz in einen Kühler gelangten, wo sie sich wieder verdichteten.

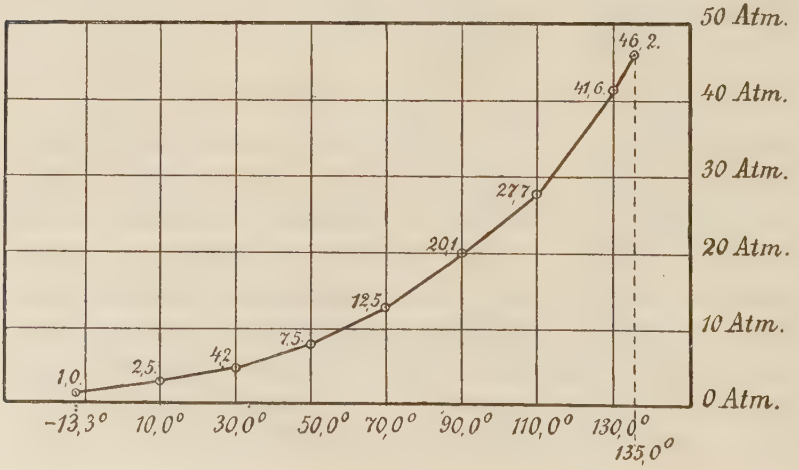
Das Manometer zeigte bei einer Temperatur von 135° einen korrigierten Druck von 46,2 Atmosphären an, der somit als der kritische Druck zu betrachten ist.

Zur Vervollständigung der Spannungsreihe wurde zwischen 90° und 135° in bestimmten Temperaturintervallen der Druck beobachtet und hierbei folgende Daten erhalten:

Temperatur	Druck in Atmosphären
100,0°	24,0
110,0°	27,7
120,0°	33,8
130,0°	41,65
135,0°	46,2.

Die graphische Darstellung dieser Werte ergiebt nachfolgende Tensionskurve:

Fig. 1.



Zur Ermittlung der Dichte des flüssigen Gases wurde in folgender Weise verfahren: Zwei dickwandige, an einem Ende zugeschmolzene, mit Millimeterteilung versehene Glasröhren wurden genau auskalibriert, dann am oberen Ende zu einer dickwandigen Capillare ausgezogen, und in diese eine Marke eingeätzt. Um nun den Voluminhalt dieser Röhren zu bestimmen, wurden dieselben zuerst leer gewogen, alsdann mit reinem Quecksilber von bestimmter Temperatur bis zur Marke gefüllt und wiederum gewogen. Aus der Temperatur und dem nunmehr bekannten Gewicht des Quecksilbers liess sich der Voluminhalt der Röhren berechnen. In diesen Röhren wurde nun das Gas verdichtet, und zwar wurde die Füllung in der Weise bemessen, dass ein Rohr nur bis zu einem Viertel, das andere bis zu drei Vierteln des Inhalts mit Flüssigkeit gefüllt war, also in dem einen Rohre das Gas, im anderen die Flüssigkeit den grössten Teil des Raumes einnahm.

Die derartig gefüllten Röhren wurden nun unter fortwährender Gaszuleitung, um ein Eindringen von Luft zu verhindern, genau an der Marke zugeschmolzen und dann gewogen. Zu dem so gefundenen Gewicht des Inhalts musste noch das aus dem Voluminhalt der Röhren berechnete Gewicht der durch das Butan verdrängten Luft hinzuaddiert werden.

Durch Einbringen der beiden Röhren in Wasser von verschiedener Temperatur und Ablesen des Volums der Flüssigkeit mit dem Fernrohr konnte die Dichte derselben nach zwei Methoden berechnet werden, entweder aus jedem Rohr einzeln, oder gleichzeitig aus beiden.

Nach der ersten Methode wird das Gewicht des gasförmigen Teiles des Inhalts berechnet, und dieses vom Gesamtgewicht des Gases und der Flüssigkeit abgezogen. Das so erhaltene Gewicht der Flüssigkeit braucht dann nur durch das beobachtete Volum dividiert zu werden, um zur Dichte zu gelangen. Das Gewicht des gasförmigen Teiles aber lässt sich folgendermassen ermitteln. Die normale, auf Luft bezogene Dichte des Butans ergiebt sich aus der Formel $\delta = \frac{m}{28{,}87}$; $\delta = 2{,}0049$. Setzt man die so gefundene Grösse

in folgende Formel ein: $g = \frac{V.\delta.P}{0{,}76.(1+\alpha t)}.0{,}001293$, so erhält man das Gewicht des gasförmigen Inhalts bezogen auf Luft. Der Druck ergiebt sich aus den Spannungsmessungen, Temperatur und Volum sind direkt abgelesen.

Die zweite Rechnungsweise gründet sich auf der Ueberlegung, dass bei gleicher Temperatur die Dichte des Gases und der Flüssigkeit in beiden Röhren gleich sein muss. Bezeichnet man mit G_1 und G_2 das Gesamtgewicht des Butans in den einzelnen Röhren, mit V_1 und V_2 das Volum der Flüssigkeit und mit W_1 und W_2 das Volum des Gases, so lässt sich die Dichte leicht aus folgender Formel berechnen: $D = \frac{G_2 W_1 - G_1 W_2}{W_1 V_2 - W_2 V_1}$.

Die bei verschiedenen Temperaturen angestellten Beobachtungen wurden nach beiden Methoden berechnet und ergaben gut übereinstimmende Resultate:

Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°
Berechnet aus beiden Röhren	0,5776	0,5722	0,5664	0,5606	0,555
Berechnet aus Rohr I	0,578	0,573	0,567	0,561	0,5559
Berechnet aus Rohr II	0,579	0,576	0,571	0,567	0,5561
Mittelwert	0,5782	0,5737	0,5681	0,5628	0,5557

Die Dichte beim Siedepunkte konnte auf die Weise bestimmt werden, dass die beiden Röhren in einen Glascylinder mit Alkohol gebracht wurden, der längere Zeit in einer — 17° zeigenden Kältemischung von Schnee und Kochsalz gestanden hatte. Nach dem Herausnehmen des Cylinders aus der Kältemischung erwärmte sich der Alkohol so allmählig, dass die Ablesungen bequem bei der Temperatur — 13,3° gemacht werden konnten. Die Dichte des Isobutans beim Siedepunkte ist nach diesen Beobachtungen 0,5916.

Alle neu dargestellten und zu den Versuchen verwendeten Gasmengen wurden vorher durch Analysen auf ihre Reinheit geprüft, und gaben dieselben stets gut übereinstimmende Resultate.

Analytisches Ergebnis.

Anfangsvolum	= 2,687	= Sauerstoff	33,686
+ Sauerstoff	= 36,373		
Nach der Explosion	= 26,933	= Contraktion	9,440
— Kohlensäure	= 16,233	= Kohlensäure	10,70.

Hieraus berechnet sich für die Formel C_nH_{2m} für n 3,98; für m 5,03; m — n = 1,05. Hiernach hatte das Gas die Zusammensetzung $C_{3,98}$ $H_{10,06}$ und konnte als reines Butan betrachtet werden.

II. Normales Butan.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich auf das normale Butan.

Das Gas wurde gleich dem Isobutan, nach der Methode von Gladstone und Tribe dargestellt und zwar in der Weise, dass gleiche Raumteile von normalem Butyljodid und normalem Butylalkohol vermittelst eines Tropftrichters allmählig in den das Kupfer-Zinkpaar enthaltenden Kolben eingetragen wurden. Die Reaktion verlief glatt, nur war hierbei eine etwas stärkere Erwärmung des Kolbens erforderlich. Das Gas passierte wiederum drei Waschflaschen, die mit alkoholischem Kali, mit Bromwasser und mit wässeriger Natronlauge beschickt waren. Die Brom enthaltende Waschflasche wurde zur Vermeidung von Substitution vor Licht geschützt und mit Eis gekühlt. Die Bildung von Butylen wurde hier nicht beobachtet. Die Ausbeute war eine sehr gute und entsprach nahezu der theoretischen.

Das normale Butyljodid sowie der normale Butylalkohol waren von Kahlbaum bezogen und durch Bestimmung des Siedepunktes auf ihre Reinheit geprüft.

Mit dem über Wasser aufgefangenen Gase wurden nun verschiedene Condensationsversuche angestellt, welche ergaben, dass bei 0° noch keine Verflüssignng eintrat, dass jedoch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz das Gas sich vollständig zur Flüssigkeit verdichtete.

Die Reinheit des so erhaltenen Gases wurde durch mehrere,

gut übereinstimmende Analysen festgestellt; es genügt hier die Ergebnisse einer derselben auszuführen:

Anfangsvolum	= 3,2368		
+ Sauerstoff	= 56,222	= Sauerstoff	52,9852
Nach der Explosion	= 44,747	= Contraktion	11,475
— Kohlensäure	= 31,756	= Kohlensäure	12,991.

Es berechnet sich demnach für die Formel C_nH_{2m} für n 4,014; für m 5,0904; m—n = 1,0764. Das Gas ist also ein gesättigter Kohlenwasserstoff und entspricht der Formel $C_{4,014}H_{10,1808}$: er kann daher wohl als reines Butan angesehen werden.

Der Siedepunkt wurde in dem schon beim Isobutan beschriebenen Apparate bestimmt, nur wurde zur Abkühlung an Stelle der festen Kohlensäure eine Kältemischung von Eis und Kochsalz angewendet. Gewaschen wurde das Gas mit Alkohol, doch musste die Quantität desselben knapp bemessen werden, da normales Butan in Alkohol sehr leicht löslich ist. (Nach Franklan d löst ein Volum Alkohol bei 14,2° 18,13 Volume normales Butan.) Zum Trocknen diente koncentrierte Schwefelsäure.

Das so gewaschene und getrocknete Gas wurde zuerst auch wieder einer Fraktionierung unterworfen ehe es in den eigentlichen Siedeapparat gelangte. Die Thermometerkugel im Siedeapparat bebefand sich etwas über dem Niveau des flüssigen Gases und war von aussen her von der Kältemischung umgeben, so dass eine Einwirkung der herrschenden Zimmertemperatur ausgeschlossen war, und das Thermometer daher nur durch die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit erwärmt werden konnte. Das flüssige Gas wurde durch Annäherung der Hand längere Zeit im Sieden erhalten, und zeigte das Thermometer während dieser Zeit konstant die Temperatur 1,25° bei 738,2 mm Barometerstand (red.). Der mehrmals mit neuen Gasmengen wiederholte Versuch ergab stets das gleiche Resultat.

Der Siedepunkt des normalen Butans liegt demnach bei — 1,25° bei 738,2 mm Barometerstand (red.).

Zur Bestimmung der kritischen Temperatur wurde ein etwa zur Hälfte mit flüssigem Gase gefülltes Glasröhrchen in flüssigem Paraffin erhitzt; die Temperatur wurde durch Hindurchblasen von Luft

im ganzen Bade gleichmässig erhalten. Bei 148° begann der Meniscus undeutlich zu werden, die Grenze zwischen Gas und Flüssigkeit liess sich aber noch bis 151,5° hinauf verfolgen, bei welcher Temperatur dann kein Unterschied mehr erkennbar war. Bei der Abkühlung trat die Nebelbildung bei 149,5° ein, welcher Punkt daher als die kritische Temperatur zu bezeichnen wäre.

Die Tensionsbestimmungen wurden, analog wie beim Isobutan, bis 90° in dem dort beschriebenen URohr ausgeführt. Das Rohr wurde wieder in einen Cylinder mit Wasser gebracht, dieses durch Eis auf 0° abgekühlt und dann durch Hindurchleiten von Wasserdämpfen allmählig erwärmt. Aus den beobachteten Volumänderungen wurde die Tension nach der früher angegebenen Methode berechnet, und ergaben sich hierbei folgende Werte:

Temperatur	Druck in Atmosphären
0°	1,05
10°	1,45
20°	1,78
30°	2,94
40°	3,93
50°	5,29
60°	7,05
70°	9,32
80°	12,05
90°	15,01

Zur weiteren Spannungsmessung wurde ein anderer Teil des Gases im Cailletet'schen Apparat comprimiert und durch die Dämpfe eines zwischen 80° und 160° siedenden Gemisches von Kohlenwasserstoffen allmählig erwärmt; die Einzelheiten des Verfahrens sind schon oben beim Isobutan näher angegeben. Das Ergebnis der Beobachtungen war folgendes:

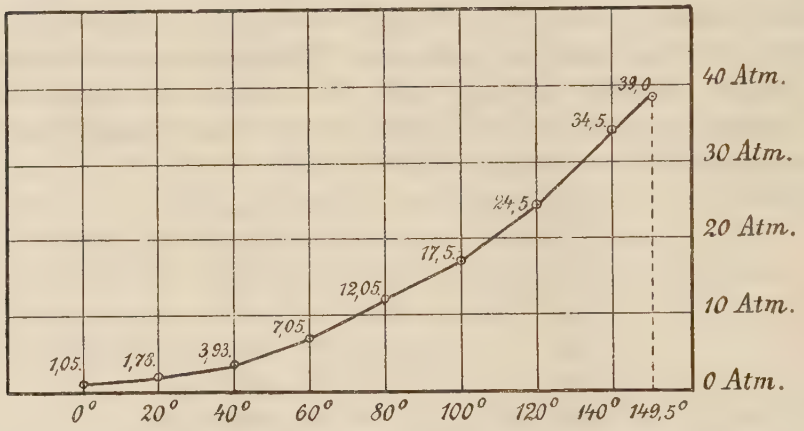
Temperatur	Druck in Atmosphären
100°	17,5
110°	21,0
120°	24,5

Temperatur	Druck in Atmosphären
130°	28,5
140°	34,5
149,5°	39,0

Der kritische Druck des Gases beträgt demnach 39 Atmosphären.

Graphisch dargestellt ergeben die Beobachtungen nachstehende Kurve.

Fig. 2.



Zur Bestimmung der Dichte dienten wiederum zwei mit Millimeterteilung versehene, genau auskalibrierte Röhren, die am offenen Ende zur Spitze ausgezogen wurden, und deren Voluminhalt bis zu einer eingeätzten Marke ausgemessen war. In beiden wurde Gas verdichtet und zwar derart, dass in der einen der gasförmige in der anderen der flüssige Teil den bei weitem grössten Raum einnahm. Um alle Luft aus den Röhren zu vertreiben verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man über das offene Ende des Rohrs einen dickwandigen Gummischlauch, in dem eine feine Glasspitze befestigt ist, zieht, die Kältemischung entfernt und nun durch Erwärmen mit der Hand einen Teil der Flüssigkeit zur Verdunstung bringt, bis das entweichende Gas alle Luft verdrängt hat und angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Alsdann wird der Gummischlauch, während die Flamme noch brennt, mit einem Quetschahn abgeschlossen, das Rohr wieder eine zeitlang in eine Kältemischung ge-

steckt und darauf genau an der Marke abgeschmolzen, was nun um so leichter ausführbar ist, da bei diesem Verfahren im Rohre Unterdruck herrscht. Aus dem Gewicht der Röhren vor und nach der Füllung wurde das Gesamtgewicht des Gases und der Flüssigkeit in jeder ermittelt.

Durch Beobachtung der Volumänderung bei verschiedenen Temperaturen konnte die Dichte nach den beiden beim Isobutan angegebenen Methoden berechnet werden, entweder gleichzeitig aus beiden Röhren oder aus jeder einzelnen für sich.

Die Dichte beim Siedepunkte liess sich in der Weise bestimmen, dass die beiden Röhren neben einander in Wasser getaucht wurden, in welchem sich Eisstücke befanden, und dessen Temperatur durch Einwerfen von Kochsalz bis auf etwa —5° gebracht werden konnte. Die Kochsalzlösung erwärmte sich dann allmählig wieder, und, während durch Hindurchblasen von Luft die Temperatur überall gleichmässig erhalten wurde, konnte die Ablesung mit dem Fernrohr genau beim Siedepunkte mit Bequemlichkeit vorgenommen werden.

Temperatur	Siedepunkt —1,25°	0°	5°	10°	15°
Berechnet aus beiden Röhren	0,6062	0,60041	0,59441	0,58993	0,58454
Berechnet aus Rohr I	0,60792	0,60076	0,5978	0,5907	0,5874
Berechnet aus Rohr II	0,60644	0,60047	0,5956	0,5905	0,5852
Mittelwert	0,60685	0,60054	0,59593	0,59037	0,58571

III. Propylen.

Die wenigen Angaben, die in der Litteratur über die kritischen Daten des Propylens zu finden sind, gaben Veranlassung, zum Schluss auch noch das Verhalten dieses Gases im flüssigen Zustande zu untersuchen.

Nach den vorhandenen Angaben ist Propylen ein Gas, das bei — 40° noch nicht flüssig wird, das sich aber im Cailletet'schen

Apparat bei einem Druck von 7 bis 8 Atmosphären zur Flüssigkeit comprimieren lässt [1]).

Nadejdine giebt (in seiner Arbeit über die Gesetzmässigkeit zwischen Siedepunkt und kritischer Temperatur) für die kritische Temperatur des Propylens zwei verschiedene Zahlen an, nämlich 90,2° und 97° [2]). Pawlewsky berechnet an eben derselben Stelle theoretisch den Siedepunkt des Propylens und findet dafür die Temperatur —65° [3]).

Weitere Angaben über flüssiges Propylen waren nicht aufzufinden.

Zur Darstellung des Gases wurde auch hier wieder die Methode von Gladstone und Tribe [4]) gewählt, die sie als eine der besten und bequemsten für diesen Zweck bezeichnen. Hiernach wird Propylen aus einem Gemisch gleicher Raumteile Aethylalkohol und Allyljodid erhalten. Lässt man dieses auf Kupferzink einwirken, so geht die Reaktion so heftig von statten, dass ein Aufsammeln des Gases fast unmöglich ist. Es wurde daher zur Zersetzung reines Zink verwendet, doch ist selbst hierbei die Reaktion so stürmisch, dass der das Zink enthaltende Kolben gekühlt werden muss. Die alkoholische Lösung des Allyljodides wurde vermittelst eines Tropftrichters zum Zink gebracht, und konnte auf diese Weise der Gang der Reaktion gut reguliert werden. Als die Entwicklung aufhörte, wurde das Eis entfernt; der Kolben erwärmte sich allmählig auf Zimmertemperatur und entwickelte dabei nochmals eine geraume Zeit hindurch Gas. Aufgesammelt wurde das Propylen in einem Glasgasometer über Wasser, nachdem es vorher mit wässerigem Alkohol, Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen war, um etwa mitgerissenes Jodid oder Jodwasserstoff zu entfernen.

Die Reaktion verlief sehr glatt und rasch, auch war die Ausbeute eine gute.

Versuche, das Gas durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz zu condensieren, schlugen, wie vorauszusehen war, fehl, jedoch konnte es mit Hilfe von fester Kohlensäure vollständig ver-

1) Berichte d. d. chem. Ges. **22. C.** 250.
2) Wiedemann's Beibl. **7.** (1883.) 678.
3) Ibidem.
4) Ber. d. d. chem. Ges. **6.** 1550.

dichtet werden. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde durch Annäherung der Hand zum Sieden gebracht; nachdem alle Luft verdrängt war, entwich ein unangenehm riechendes Gas, das mit leuchtender Flamme brannte. Ein Teil wurde zum Zweck der Analyse in ein Quecksilbergasometer geleitet; die Ergebnisse mehrerer Analysen stimmten gut überein, als Beispiel seien die Daten einer derselben hier angeführt.

Anfangsvolum	= 1,171	= Sauerstoff	19,553
+ Sauerstoff	= 20,724		
Nach der Explosion	= 17,787	= Contraction	2,937
— Kohlensäure	= 14,260	= Kohlensäure	3,527.

Hieraus berechnet sich für einen Kohlenwasserstoff der allgemeinen Formel C_nH_{2m} für n 3,012; für m 3,0162; m—n = 0,0042.

Das Gas gehört demnach zu den Olefinen (m—n = 0), entspricht der Formel $C_{3,012}H_{6,0324}$, und ist als reines Prophylen anzusehen.

Dass ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vorlag, wurde auch noch dadurch bewiesen, dass ein Teil des Gases in eine Hempel'sche Pipette mit rauchender Schwefelsäure gebracht, nach einiger Zeit vollständig absorbiert wurde.

Da anzunehmen war, dass der Siedepunkt des Propylens noch unter — 40° liege, so war die Verwendung eines Quecksilberthermometers ausgeschlossen. Zum Messen der Temperatur diente daher ein gutes Toluolthermometer, das nachträglich mit dem Luftthermometer verglichen wurde.

Ehe das Gas in den Siedeapparat gelangte, wurde es mit Alkohol gewaschen und durch mehrere Röhren, die teils mit Chlorcalcium, teils mit Phosphorsäureanhydrid beschickt waren, getrocknet. Concentrierte Schwefelsäure konnte nicht zum Trocknen verwendet werden, da ein Volum derselben nach Berthelot[1]) 200 Volume Propylen löst. Der Siedepunktsbestimmung ging wiederum eine Fractionierung des Gases voraus.

Der Siedeapparat war vollständig mit fester Kohlensäure umgeben mit Ausnahme des unteren Teiles, der durch einen einfachen Filzmantel gegen Temperatureinflüsse von aussen geschützt war. Das Toluolthermomether war so angebracht, dass die Kugel des-

1) Liebig und Kopp Jahresber. 1855. 611.

selben sich über dem Niveau des flüssigen Gases befand; die sowohl die Kugel als auch die Flüssigkeitssäule des Thermometers umgebende feste Kohlensäure verhinderte eine Erwärmung von aussen, das Thermometer konnte daher nur die Temperatur der Dämpfe des siedenden flüssigen Gases anzeigen.

Nachdem sich eine grössere Flüssigkeitsmenge im Apparat angesammelt hatte, wurde der untere Filzmantel entfernt, und durch Annäherung der Hand ein lebhaftes Sieden hervorgerufen. Die Temperatur stieg langsam bis auf —50,2°, bei welchem Punkte sie constant wurde.

Wiederholt angestellte Versuche mit neuen Gasmengen ergaben stets das gleiche Resultat; der herrschende Barometerstand war 721,8 mm (red.). Die später ausgeführte Vergleichung des Thermometers mit dem Luftthermometer erforderte eine Reduction der Temperatur von — 50,2° auf — 48,4°.

Der Siedepunkt des Propylens liegt demnach bei — 48,4° bei 721,8 mm Barometerstand (red.).

Zur Ermittelung der kritischen Temperatur diente auch hier wieder ein kleines ungefähr zur Hälfte mit Flüssigkeit gefülltes Glasröhrchen, das in Wasser erhitzt wurde. Bei 91° wurde der Meniscus undeutlich, bei 93,5° war jeder Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit verschwunden, Nebelbildung trat bei 92,5° ein. Mehrere auch mit neu gefüllten Röhren angestellte Versuche bestätigten diese Beobachtung. Als kritische Temperatur des Propylens ist deshalb 92,5° anzusehen.

Zur Tensionsbestimmung bei niederen Temperaturen diente ein analog wie beim Isobutan gefülltes **U**Rohr, jedoch konnte hierin die Tension nur bis 30° beobachtet werden, da dieselbe bei dieser Temperatur schon so bedeutend war, dass bei weiterer Steigerung ein Zersprengen des Rohres befürchtet werden musste. Zwischen 0° und 30° wurde nachstehende Tension beobachtet:

Temperatur	Druck in Atmosphären
0°	5,86
10°	7,95
20°	10,64
30°	14,15

Zur Vervollständigung der Spannungsreihe wurde eine andere Gasmenge im Cailletet'schen Apparat comprimiert. Der röhrenförmige Teil des Apparates, der das flüssige Gas enthielt, wurde mit einem Glascylinder umgeben, und dieser mit Wasser angefüllt, das durch Einleiten von Wasserdämpfen allmählig bis auf 92,5° erwärmt werden konnte.

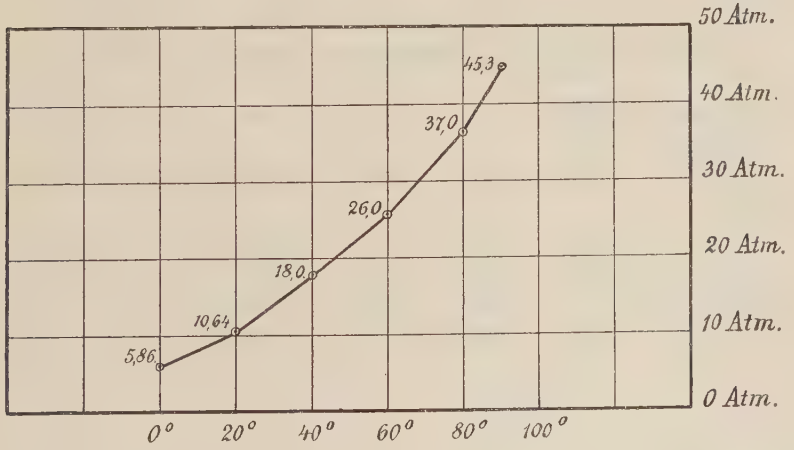
Bei den in bestimmten Temperaturintervallen gemachten Ablesungen zeigte das Gas folgende Tension:

Temperatur	Druck in Atmosphären
40°	18,0
50°	22,0
60°	26,0
70°	30,5
80°	37,0
92,5°	45,3

Der kritische Druck des Propylens beträgt nach diesen Beobachtungen 45,3 Atmosphären.

Trägt man in einem Coordinatensystem die Temperatur als Abscisse, die beobachtete Tension als Ordinaten auf, so gestaltet sich die Tensionskurve folgendermassen:

Fig. 3.



Es erübrigte zum Schluss nur noch die Bestimmung der Dichte im flüssigen Zustande, was in der bei den Butanen angegebenen Weise ausgeführt wurde.

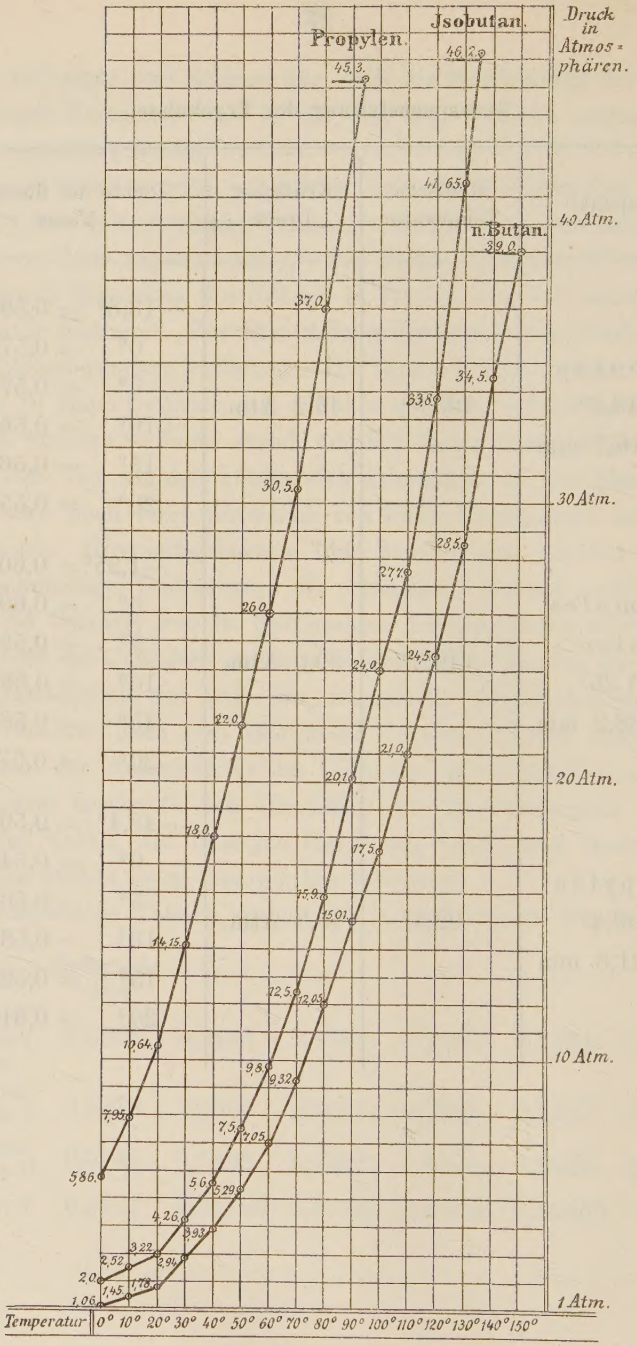
Zwei Röhren wurden in gleicher Art mit flüssigem Gas gefüllt und nach dem beim normalen Butan erwähnten Verfahren unter Ausschluss von Luft zugeschmolzen. Die Dichte zwischen 0° und 20° wurde durch Einsenken der Röhren in Wasser von der betreffenden Temperatur bestimmt. Zur Ermittelung der Dichte beim Siedepunkte wurde folgendermassen verfahren. Die beiden Röhren wurden nebeneinander in einen Cylinder mit Alkohol gesenkt, welcher seinerseits in einem anderen Cylinder stand, der mit fester Kohlensäure angefüllt wurde. Der Alkohol kühlte sich allmählich ab, die Abkühlung konnte auch noch durch Einwerfen von fester Kohlensäure beschleunigt werden. Hindurchgeblasene Luft brachte den Alkohol überall auf gleichmässige Temperatur, die schliesslich bis auf —55° sank, worauf der Cylinder aus der Kohlensäure herausgehoben wurde. An den Wänden des Cylinders entstand sofort, hervorgerufen durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft, eine Eisschicht, die jede Ablesung unmöglich machte, doch liess sich dieser Uebelstand durch zeitweiliges Bestreichen der Aussenwände des Cylinders mit Alkohol vermeiden. Der Apparat erwärmte sich allmählig; bei der Temperatur —48,4° wurde das Volum des flüssigen Gases abgelesen, und daraus wie früher die Dichte beim Siedepunkte berechnet.

Nachstehende Tabelle enthält die so gefundenen Werte.

Temperatur	Siedepunkt —48,4°	0°	5°	10°	15°	20°
Berechnet aus beiden Röhren	0,5968	0,5448	0,5380	0,5300	0,5224	0,5143
Berechnet aus Rohr I	0,5976	0,5500	0,5417	0,5361	0,5287	0,5212
Berechnet aus Rohr II	0,5969	0,5453	0,5383	0,5306	0,5229	0,5148
Mittelwert	0,5971	0,54503	0,53934	0,53223	0,52466	0,51677

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Siedepunkt	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Dichte des flüssigen Gases
Isobutan —13,3° bei 716,7 mm	135,0°	46,2 Atm.	—13,3° = 0,5916 0° = 0,5782 5° = 0,5737 10° = 0,5681 15° = 0,5628 20° = 0,5573
Normales Butan —1,25° bei 738,2 mm	149,5°	39,0 Atm.	—1,25° = 0,60685 0° = 0,60054 5° = 0,59593 10° = 0,59037 15° = 0,58571 20° = 0,57883
Propylen —48,4° bei 721,8 mm	92,5°	45,3 Atm.	—48,4° = 0,5971 0° = 0,54503 5° = 0,53934 10° = 0,53223 15° = 0,52466 20° = 0,51677



Tensionskurven.